

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/38225 A1

(51) Classification internationale des brevets: C01F 17/00,
C01B 13/36

CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600
Eaubonne (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03228

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; 25, quai Paul Doumer,
F-92400 Courbevoie (FR).

(22) Date de dépôt international:
21 novembre 2000 (21.11.2000)

(81) États désignés (national): AU, BR, CA, CN, IL, IN, JP,
KR, MX, NO, RU, SG, US, ZA.

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/14728 23 novembre 1999 (23.11.1999) FR

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-
DIA TERRES RARES [FR/FR]; Z.I. 26, rue Chef de Baie,
F-17041 La Rochelle Cedex (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): CHANE-

(54) Title: AQUEOUS COLLOIDAL DISPERSION BASED ON AT LEAST A LANTHANIDE COMPOUND AND A COM-
PLEX-FORMING AGENT, PREPARATION METHOD AND USE

(54) Titre: DISPERSION COLLOIDALE AQUEUSE A BASE D'AU MOINS UN COMPOSE D'UN LANTHANIDE ET D'UN
COMPLEXANT, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION

(57) Abstract: The invention concerns an aqueous colloidal dispersion based on at least a lanthanide compound and a complex-
forming agent having a pK (cologarithm of the dissociation constant of the complex formed by the complex-forming agent and the
lanthanide cation) higher than 2.5. Said dispersion can further comprise a compound of at least an element selected among the
groups IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib, and IIb of the periodic table. The method for preparing the dispersion consists in starting with an
aqueous mixture comprising at least a lanthanide salt, optionally a salt of one said element, and the complex-forming agent; adding a
base to the resulting mixture and heating the mixture, whereby the dispersion is obtained. The dispersion can be used on a substrate
as anticorrosive agent, in a cosmetic composition, in catalysis, for preparing polymer films, in lubricants or in ceramics.

(57) Abrégé: L' invention concerne une dispersion colloïdale aqueuse à base d'au moins un composé d'un lanthanide et d'un com-
plexant présentant un pK (cologarithme de la constante de dissociation du complexe formé par le complexant et le cation lanthanide)
supérieur à 2,5. Cette dispersion peut comprendre, en outre, un composé d'au moins un élément choisi parmi les groupes IVa, Va,
VIa, VIIa, VIII, Ib et IIb de la classification périodique. Le procédé de préparation de la dispersion part d'un mélange aqueux com-
prenant au moins un sel du lanthanide, un sel d'un élément précité le cas échéant, et le complexant; on ajoute ensuite une base au
mélange ainsi formé et on chauffe le mélange, ce par quoi on obtient la dispersion. La dispersion peut être utilisée sur un substrat
comme agent anticorrosion, dans une composition cosmétique, en catalyse, dans la préparation de films de polymères, en lubrifica-
tion ou dans les céramiques.

WO 01/38225 A1

DISPERSION COLLOÏDALE AQUEUSE A BASE D'AU MOINS
UN COMPOSE D'UN LANTHANIDE ET D'UN COMPLEXANT,
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION

5

RHODIA TERRES RARES

La présente invention concerne une dispersion colloïdale aqueuse à base d'au
10 moins un composé d'un lanthanide et d'un complexant, son procédé de préparation et
son utilisation.

Les sols de cérium, tout particulièrement les sols de cérium tétravalent, sont bien
connus. Par ailleurs, les sols de lanthanides trivalents et notamment ceux de lanthane
et d'yttrium trivalents, peuvent présenter un grand intérêt par exemple pour des
15 applications en catalyse ou dans le domaine des luminophores. Cependant, dans ces
applications, on a besoin de sols constitués de particules fines (nanométriques). Or, il
est beaucoup plus difficile d'obtenir de tels sols avec des cations trivalents qu'avec des
cations tétravalents. On observe, dans le cas des premiers, des cinétiques rapides de
formation des particules ce qui entraîne des difficultés pour arrêter la polycondensation
20 minérale au stade de particules nanométriques.

L'objet de l'invention est de résoudre de telles difficultés et donc d'obtenir des sols
de lanthanides nanométriques.

Dans ce but, et selon un premier mode de réalisation, la dispersion colloïdale
aqueuse de l'invention est une dispersion d'au moins un composé d'un lanthanide autre
25 que le cérium ou d'au moins deux composés de lanthanide, l'un des lanthanides
pouvant être le cérium et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant
présentant un pK (cologarithme de la constante de dissociation du complexe formé par
le complexant et le cation lanthanide) supérieur à 2,5.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la dispersion colloïdale
30 aqueuse de l'invention est une dispersion d'un composé du cérium et elle est
caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant présentant un pK (cologarithme de
la constante de dissociation du complexe formé par le complexant et le cation cérium)
supérieur à 2,5 et une taille moyenne des colloïdes d'au plus 6nm.

Les dispersions de l'invention peuvent comprendre en outre au moins un autre
35 élément choisi parmi les groupes IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib et IIb de la classification
périodique.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation des dispersions
précédentes qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on forme un mélange aqueux comprenant au moins un sel du lanthanide et le complexant;
- on ajoute une base au mélange ainsi formé;
- on chauffe le mélange, ce par quoi on obtient une dispersion.

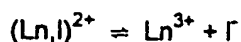
5 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

10 Par lanthanide, on entend dans la présente description les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. La présente invention s'applique tout particulièrement aux dispersions colloïdales pour lesquelles le ou les lanthanides sont sous forme trivalentes.

15 La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

20 Par ailleurs, pour la suite de la description, l'expression dispersion colloïdale ou sol d'un composé d'un lanthanide ou d'un autre élément du type précité désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base généralement d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) du lanthanide ou, éventuellement, d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) du lanthanide et de l'autre élément et à base aussi du complexant, en suspension dans une phase liquide aqueuse, lesdites espèces pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates, des ammoniums ou du complexant sous forme ionisée. On notera que dans de
25 telles dispersions, le lanthanide ou l'autre élément peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions, d'ions complexés et sous la forme de colloïdes.

30 Le terme complexant désigne dans la présente description un composé ou une molécule pouvant établir une liaison covalente ou iono-covalente avec le cation lanthanide et/ou le cation de l'autre élément. Les complexants qui conviennent dans le cadre de la présente invention sont des complexants à constante de dissociation de complexes K_s élevées, le complexe considéré ici étant le complexe formé par le complexant et le cation lanthanide ou, le cas échéant, les complexes formés par le complexant et le lanthanide et le complexant et l'élément précité. A titre d'exemple pour
35 l'équilibre donné ci-dessous :



dans lequel Ln désigne le lanthanide ou éventuellement un élément du type précité, I le complexant et I^{-} l'anion complexant;

la constante de dissociation de complexes Ks est donnée par la formule :

$$K_s = [Ln^{3+}] \times [I] / [(Ln,I)^{2+}]$$

Le pK est le cologarithme de Ks. Plus le complexe $(Ln,I)^{2+}$ est stable, plus la valeur de pK est élevée.

- 5 Les complexants qui conviennent dans le cadre de la présente invention sont ceux présentant un pK supérieur à 2,5, de préférence d'au moins 3.

Le complexant peut être notamment choisi parmi les acides-alcools ou les polyacides-alcools ou leurs sels. Comme exemple d'acide-alcool, on peut citer l'acide glycolique ou l'acide lactique. Comme polyacide-alcool, on peut mentionner l'acide
10 malique et l'acide citrique.

Le complexant peut aussi être choisi parmi les acides aliphatiques aminés, de préférence les polyacides aliphatiques aminés, ou leurs sels. Comme exemple d'un tel complexant, on peut donner l'acide éthylène-diamino-tétracétique ou l'acide nitrilo-tri-acétique ou encore le sel de sodium de l'acide glutamique N, N diacétique de formule
15 $(NaCOO)CH_2CH_2CH(COONa)N(CH_2COO^-Na)_2$.

Comme autres complexants convenables, on peut utiliser les acides polyacryliques et leurs sels comme le polyacrylate de sodium, et plus particulièrement ceux dont la masse moléculaire en poids est comprise entre 2000 et 5000.

On notera enfin qu'un ou plusieurs complexants peuvent être présents dans la
20 même dispersion.

Le taux de complexant exprimé en nombre de moles de complexant par rapport au nombre de moles de lanthanide peut varier notamment entre 0,1 et 1,5, plus particulièrement entre 0,5 et 1,5. Ce taux est déterminé par dosage chimique du carbone et du lanthanide des colloïdes récupérés après ultracentrifugation à 50000t/mn
25 pendant 6 heures. Un tel taux s'applique à la somme des complexants si plusieurs complexants sont présents dans la dispersion.

Dans le cas du premier mode de réalisation, la dispersion de l'invention est à base soit d'un seul composé d'un lanthanide qui dans ce cas est autre que le cérium, soit d'au moins deux composés de lanthanide, l'un des lanthanides pouvant être le cérium.

30 Le second mode de réalisation concerne une dispersion d'un composé de cérium et, plus précisément, une dispersion ne comprenant, à titre de lanthanide, que du cérium. Cette dispersion comprend un complexant du même type que celui décrit pour le premier mode de réalisation.

Les dispersions de l'invention sont du type nanométrique. On entend par là des
35 dispersions dont les colloïdes sont généralement d'une taille d'au plus 100nm, de préférence d'au plus 10nm.

Ainsi, dans le cas du second mode de réalisation, et à titre de variante particulière dans le cas du premier mode, les colloïdes des dispersions présentent une taille

moyenne d'au plus 6nm. Cette taille moyenne peut être d'au plus 5nm plus particulièrement et peut être notamment comprise entre 2nm et 5nm.

Les diamètres précités sont déterminés par comptage photométrique à partir d'une analyse par METHR (Microscopie Electronique par Transmission à Haute
5 Résolution), complétée si nécessaire par cryo-microscopie.

Outre leur faible taille, les colloïdes des dispersions de l'invention sont peu agrégés. Les analyses par cryo-microscopie électronique à transmission montrent un taux d'agrégats de colloïdes faible par exemple inférieur à 10% en nombre voire inférieur à 5% en nombre, c'est à dire que sur l'ensemble des objets que l'on observe
10 au plus 10% sont constitués de plusieurs particules agrégées.

Les dispersions de l'invention peuvent présenter des valeurs de pH dans une gamme étendue, par exemple entre 5 et 10, plus particulièrement entre 7 et 9,5, ce qui permet de les utiliser notamment dans les applications où un pH voisin de la neutralité est requis.

15 D'autres modes de réalisation des dispersions de l'invention vont maintenant être décrits. Il est à noter ici que toutes les caractéristiques qui viennent d'être données plus haut s'appliquent aussi à ces modes.

Ainsi, les dispersions de l'invention peuvent comprendre des composés d'au moins deux lanthanides, par exemple il peut s'agir de dispersions à base d'yttrium et
20 d'euprimum ou encore à base d'yttrium et de terbium.

On peut aussi mentionner des dispersions à base d'au moins un composé d'un lanthanide et qui comprennent en outre un composé d'au moins un élément choisi parmi les groupes IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib et IIb de la classification périodique.

Dans le cas de la présence d'un élément précité, le rapport molaire
25 lanthanide/(lanthanide+ autre élément) est d'au moins 50%.

Comme élément du groupe IVa, on peut citer plus particulièrement le titane et le zirconium.

A titre d'élément du groupe Va, on peut citer notamment le vanadium.

Le chrome et le molybdène peuvent être plus particulièrement choisis comme
30 éléments du groupe VIa, et le manganèse pour le groupe VIIa.

Comme élément du groupe VIII, on peut citer plus particulièrement le fer, le cobalt et le nickel. Dans ce même groupe, on peut mentionner aussi les métaux précieux comme le platine, l'iridium, l'or, le ruthénium, le rhodium et le palladium.

Le cuivre, l'argent et le zinc peuvent être choisis pour les groupes Ib et IIb
35 respectivement.

Ainsi, on peut mentionner comme dispersions selon ce dernier mode de réalisation, celles à base de lanthane et de fer, de cérium et de titane, de cérium et de

fer. Dans le cas des métaux précieux, on peut donner comme exemple les dispersions à base de lanthane et de platine ou celles à base de lanthane et de palladium.

On notera ici que pour les dispersions selon les modes de réalisation qui viennent d'être décrits, c'est à dire à base d'au moins deux lanthanides ou d'au moins un lanthanide et d'au moins un élément des groupes précités de la classification périodique, le taux de complexant exprimé en nombre de moles de complexant par rapport au nombre total de moles de l'ensemble des lanthanides et des éléments précités peut varier dans les mêmes proportions que celles données plus haut.

Les concentrations des dispersions de l'invention sont d'au moins 20g/l, elles peuvent être supérieures à 100g/l, concentrations exprimées en concentration équivalente en oxyde de lanthanide ou oxyde de lanthanide et oxyde du ou des éléments précités. La concentration est déterminée après séchage et calcination sous air d'un volume donné de dispersion.

Le mode de préparation des dispersions va maintenant être décrit.

La première étape du procédé de préparation consiste à former un mélange aqueux comprenant un sel du lanthanide et le complexant. Ce mélange peut comprendre en outre au moins un sel d'un élément des groupes cités plus haut dans le cas de la préparation des dispersions à base d'au moins un de ces éléments. Il est possible aussi de préparer un premier mélange avec un sel du lanthanide et un premier complexant et un second mélange avec l'élément précité et le même complexant ou un complexant différent.

Comme sel de lanthanide, on utilise généralement un sel trivalent.

Les sels peuvent être des sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate et l'acétate conviennent particulièrement bien. Comme sels de cérium, on peut utiliser plus particulièrement l'acétate de cérium III, le chlorure de cérium III ou le nitrate de cérium III ou de cérium IV ainsi que des mélanges de ces sels comme des mixtes acétate/chlorure.

Dans le mélange de départ, le taux de complexant peut être compris entre 0,25 et 2.

La deuxième étape du procédé consiste à basifier le mélange ou les mélanges préparés précédemment. On y ajoute donc une base. Comme base, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux.

L'ajout de la base se fait jusqu'à l'obtention d'un pH dont la valeur varie en fonction de la nature du lanthanide et de la nature et du taux de complexant. Notamment, le pH est d'autant plus faible que le taux de complexant est élevé. On travaille généralement jusqu'à l'obtention d'un pH auquel on commence à observer la dissolution du précipité qui se forme dans la première partie de l'étape de basification. Dans le cas décrit plus haut et dans lequel on a préparé deux mélanges de départ, on réunit ces deux mélanges après basification et on ajuste le pH si nécessaire.

La troisième étape du procédé est un traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, qui consiste à chauffer le mélange basifié obtenu à l'issue de l'étape précédente. La température de chauffage est d'au moins 60°C, de préférence d'au moins 100°C et elle peut aller jusqu'à la température critique du milieu réactionnel.

Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux dans une enceinte close (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa), de préférence entre 1 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 20 Bar ($100 \cdot 10^5$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.

A l'issue du traitement, on obtient une dispersion selon l'invention.

Selon une variante de l'invention, la dispersion obtenue peut être traitée par ultrafiltration. Ce traitement peut avoir lieu immédiatement après l'étape précédente ou ultérieurement.

L'ultrafiltration peut se faire sous air ou dans une atmosphère d'air et d'azote ou encore sous azote. L'atmosphère sous laquelle se déroulent ces opérations joue un rôle dans la transformation du lanthanide III en lanthanide IV dans le cas des dispersions contenant un lanthanide pouvant être tri ou tétravalent. Elle se fait de préférence avec une eau ajustée au pH de la dispersion. Elle peut permettre de concentrer la dispersion.

- Les dispersions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreuses applications. On peut citer la catalyse notamment pour post combustion automobile, dans ce cas les dispersion sont utilisées dans la préparation de catalyseurs. Les dispersions peuvent aussi être employées pour la lubrification, dans les céramiques, la fabrication de composés luminophores. Les dispersions peuvent aussi être mises en œuvre pour leurs propriétés anti-UV par exemple dans la préparation de films de polymères (du type acrylique ou polycarbonate par exemple) ou de compositions cosmétiques notamment dans la préparation de crèmes anti-UV. Elles peuvent être utilisées enfin sur un substrat en tant qu'agents d'anticorrosion.
10. Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne un dispersion colloïdale aqueuse de lanthane.

- Dans un bēcher, on additionne 105,9g de nitrate de lanthane à 2,36moles/kg (soit 0,25mole de La), puis 50g d'acide citrique ($M = 192g$), (soit 0,26moles d'acide citrique) et on complète à $500cm^3$ par de l'eau déminéralisée. Après mise sous agitation, la solution est à un pH de 0,63. On additionne ensuite à l'aide d'une pompe doseuse $131cm^3$ d'une solution d'ammoniaque 10,58M à une vitesse d'addition de 2ml/mn. Le pH est alors de 9,0.

- 20 On autoclave le mélange à $125^{\circ}C$ ($P = 1,6$ bar) pendant 3h30 sous une agitation de 300tpm. Le produit présente un aspect laiteux. Après deux jours, le produit devient moins opaque.

- Le lavage est réalisé par ultrafiltration (membrane de 3KD) avec passage d'un volume d'eau égal à 1,5 fois le volume de dispersion initial (addition de $300cm^3$ d'eau pour $200cm^3$ de dispersion). Après ce lavage par ultrafiltration, on recueille $200cm^3$ de dispersion lavée, qui est dosée à 0,36 M en La.

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on observe des colloïdes de taille de l'ordre de 3nm on n'observe pas de présence d'agrégats.

La dispersion présente un pH de 9,0.

- 30 Cette dispersion est ultracentrifugée à 50000tpm pendant 6 heures. Par dosage chimique du culot en La et en C, le rapport molaire acide citrique/La au sein des colloïdes est évalué à 0,8.

EXEMPLE 2

- 35 Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse d'yttrium.

Dans un bēcher, on additionne 38,3g de nitrate d'yttrium à 382,7g/mole (soit 0,1mole de Y), puis 16g d'acide citrique ($M = 192g$), soit 0,08mol d'acide citrique et on

complète à 200cm³ par de l'eau déminéralisée (soit un rapport mole d'acide citrique/mol de Y de 0,83).

Après mise sous agitation d'une aliquote de 50 ml, on additionne ensuite à l'aide d'une pompe doseuse 9,8cm³ d'une solution d'ammoniaque 10,00 M. Le pH est alors de 8,3.

On autoclave le mélange à 120°C (P= 1,6 bar) pendant une nuit en bombe de Parr. Le produit obtenu présente un aspect colloïdal.

La dispersion présente un pH de 8,3.

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on observe des colloïdes de taille de l'ordre de 3nm.

Cette dispersion est ultracentrifugée à 50000t/mn pendant 6 heures. Pour une masse de dispersion colloïdale de 30,59 g, on recueille 3,49 g de colloïdes humides.

Par dosage chimique du culot en Y et en C, le rapport molaire acide citrique/Y au sein des colloïdes est évalué à 0,7.

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse mixte d'yttrium et d'euporium.

On additionne dans un bécher 40,66 g de nitrate d'yttrium à 382,7 g/mole, 47,46 g de nitrate d'euporium à 446,7 g/mole et 34 g d'acide citrique (C₆H₈O₇) et on complète à 425 cm par de l'eau déminéralisée. Le rapport molaire Y/Eu est égal à 1/1 et le rapport acide citrique / (Y+Eu) est égal à 0,83/1. L'ensemble est mis sous agitation.

On ajuste alors, sous agitation, à température ambiante et à débit constant, le pH à la valeur de 7,8 par ajout de 81 ml de NH₄OH 10 M. On obtient environ 504 ml de dispersion.

On place la dispersion dans un autoclave Buchi (agitation 200 tours /mn) mis à 120°C pendant 6 heures. Après repos à température ambiante pendant 2 jours, on recueille une dispersion colloïdale.

Par cryo-microscopie à transmission, on observe des colloïdes de taille de l'ordre de 3 nm, individualisés.

Par ultracentrifugation à 50000t/mn durant 6 heures, pour une masse de dispersion colloïdale de 30,5 g, on recueille 4,1 g de colloïdes humides.

Le culot d'ultracentrifugation est dosés en Y et en Eu : le rapport molaire Y/Eu est égal à 1/1,4.

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne une dispersion colloïdale aqueuse à base de lanthane et de fer.

On incorpore 101 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (soit 0,25 moles) et 105,94 g d. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ à 2,36 mole/kg (soit 0,25 mole) dans un bécher. On se ramène à un volume de 715 cm par addition d'eau déminéralisée.

5 50 cm³ de la solution précédemment préparée à 0,7 M en (La+Fe) sont additionnés dans un bécher dans lequel on a préalablement incorporé 6,1 g d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) soit 0,029 moles d'acide citrique et un rapport acide citrique/métal de 0,83/1. L'ensemble est mis sous agitation .

On additionne sous agitation, à température ambiante, à débit contrôlé, une solution d'ammoniaque 10 M jusqu'à pH 6,3.

10 La dispersion obtenue est mise en autoclave en bombe de Parr une nuit à 120°C. On recueille une dispersion colloïdale .

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on observe des colloïdes parfaitement individualisés de taille d'environ 3 nm.

15 Après ultracentrifugation à 50000 \times mn pendant 6 heures, on recueille un culot d'ultracentrifugation. Le dosage chimique du culot montre que les colloïdes présentent un rapport La/Fe de 1 en mole et un rapport acide citrique / (La+Fe) molaire de 0,65.

EXEMPLE 5

20 Cet exemple concerne aussi une dispersion colloïdale aqueuse à base de lanthane et de fer mais avec deux complexants.

On prépare une solution A de nitrate ferrique en présence d'un complexant qui est le sel de sodium de l'acide glutamique N, N diacétique d'appellation commerciale (Nervanaid GBS 5) vendu par Rhodia. Ainsi, 20,2 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ sont incorporés dans un bécher, addition de 35,5 ml de solution de GBS à 1,41 M et on complète à 100 ml par de l'eau déminéralisée. Après mise sous agitation, le pH de la solution est de 3,88 et la solution est à 0,5 M en Fe et 0,5 M en complexant GBS. On additionne ensuite sous agitation à l'aide d'une pompe 3,97 ml d'une solution d'ammoniaque 10 M . Le pH de la dispersion est de 8,0.

On prépare une solution B de nitrate ferrique en présence de complexant citrate. 30 Ainsi, 21,2 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ sont incorporés dans un bécher, on ajoute 9,6 g d'acide citrique et on complète à 100 ml par de l'eau déminéralisée. Après mise sous agitation, le pH de la solution est de 0,5. La solution est à 0,5 M en La et à 0,5 M en citrate. On additionne ensuite, sous agitation, à l'aide d'une pompe 18 ml d'une solution d'ammoniaque 10 M. Le pH de la dispersion est de 8,0.

35 On mélange sous agitation 50 ml de la solution A et 50 ml de la solution B. Le pH est de 6,4. On ajuste à pH 8,0 par 1,79 ml d'ammoniaque 10 M. Le milieu obtenu est autoclavé à 120°C un nuit.

La dispersion colloïdale obtenue est de couleur rouge noire.

Par ultracentrifugation à 50000 t/mn durant 6 heures, on recueille un culot. Par dosage chimique, on détermine un rapport La/Fe de 1/0,66 en moles pour les colloïdes.

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on visualise des particules bien individualisées de diamètre d'environ 3 nm.

5

EXEMPLE 6

Cet exemple concentre une dispersion colloïdale aqueuse à base de lanthane et de palladium.

10 Dans un bécher, on dissout 33 g de sel $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ solide à 2,36 M/Kg et 15,62 g d'acide citrique jusqu'à un volume final de 156 cm^3 par de l'eau déminéralisée. Le pH est alors de 0,56. On additionne alors à température ambiante 49 cm^3 de NH_4OH concentrée 10,5 M pour obtenir un pH de 9.

15 On ajoute ensuite 30 cm^3 d'une solution de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ à 10% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ou 0,43 M en Pd. Le pH est alors de 6,17. Par addition de 29 cm^3 de NH_4OH , on obtient un pH de 9,0. On rajoute 103 g d'eau permutée. Le rapport atomique La/Pd est égal à 1/0,16.

Cette solution est mise à l'étuve à 107°C en autoclave Buchi fermé durant 6 heures; on obtient une dispersion. On laisse évoluer la dispersion 2 jours vers une solution colloïdale d'aspect limpide à l'œil à température ambiante avant ultrafiltration.

20 345 ml de la solution colloïdale ainsi préparées sont mises à ultrafiltrer dans une cellule d'ultrafiltration équipée d'une membrane de 3KD, sous une pression de 3 bars. La solution est lavée à l'aide d'un volume global de 450 cm^3 d'eau déminéralisée. L'ultrafiltration est effectuée jusqu'à un volume de solution colloïdale final de 175 cm^3 . Le dosage de la solution colloïdale indique des concentrations en La de 0,245 M et de 0,015 M en Pd.

25 4 g de solution colloïdale ultrafiltrée sont mis à centrifuger à 50000 t / mn durant 6 heures.

Par cryo-microscopie électronique à transmission, on visualise des particules bien individualisées de diamètre d'environ 3 nm.

30 Le rapport atomique La/Pd déterminé dans les colloïdes par dosage chimique des colloïdes récupérés par ultracentrifugation est $\text{La/Pd} = 1/0,06$.

EXEMPLE 7

Cet exemple concerne une dispersion de cérium.

35 On incorpore dans un bécher 34,9 g d'acétate de cérium (III) à 49,29% en CeO_2 , 28,8 g d'acide citrique et 200 g d'eau déminéralisée. L'ensemble est mis sous agitation. Le rapport molaire acide citrique/cérium est 1,5/1. Le volume de la solution finale est de 235 cm^3 .

On additionne à 0,3 ml/mn une solution d'ammoniaque concentrée 10,4 M jusqu'à obtenir un pH de 7,5.

La dispersion est autoclavée à 120°C pendant une nuit .On obtient une dispersion colloïdale.

- 5 Après refroidissement d'environ 3 heures, la dispersion est lavée par de l'eau déminéralisée et concentrée par ultrafiltration sur une membrane de 3 KD. Une évolution de la coloration est observée lors du lavage . 120 ml de dispersion sont ainsi lavés par 6 fois leur volume d'eau . On recueille en fin de lavage 60 ml.

- 10 Par ultracentrifugation à 50000 \times mn pendant 6 heures, on recueille un culot confirmant l'aspect colloïdal de la dispersion.

Par cryo- microscopie électronique à transmission, on visualise des particules bien individualisées de diamètre d'environ 3 nm.

REVENDICATIONS

- 5 1- Dispersion colloïdale aqueuse d'au moins un composé d'un lanthanide autre que le cérium ou d'au moins deux composés de lanthanide, l'un des lanthanides pouvant être le cérium, caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant présentant un pK (cologarithme de la constante de dissociation du complexe formé par le complexant et le cation lanthanide) supérieur à 2,5.
- 10 2- Dispersion colloïdale aqueuse d'un composé du cérium, caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant présentant un pK (cologarithme de la constante de dissociation du complexe formé par le complexant et le cation cérium) supérieur à 2,5 et une taille moyenne des colloïdes d'au plus 6nm.
- 15 3- Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules colloïdales présentent une taille moyenne comprise entre 2 et 5nm.
- 20 4- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le complexant est choisi parmi les acides- ou polyacides-alcools, les acides aliphatiques aminés, les acides polyacryliques ou les sels de ceux-ci.
- 5- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un pH compris entre 5 et 10.
- 25 6- - Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un complexant présentant un pK d'au moins 3.
- 30 7- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un composé d'au moins un élément supplémentaire choisi parmi les groupes IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib et IIb de la classification périodique.
- 35 8- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le taux de complexant exprimé en nombre de moles de complexant par rapport au nombre de moles de lanthanide et, éventuellement, de moles d'élément supplémentaire précité, est compris entre 0,1 et 1,5
- 9- Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

13

- on forme un mélange aqueux comprenant au moins un sel du lanthanide, un sel d'un élément supplémentaire précité le cas échéant, et le complexant;
- on ajoute une base au mélange ainsi formé;
- on chauffe le mélange, ce par quoi on obtient la dispersion.

5

10- Procédé de préparation d'une dispersion comprenant un élément supplémentaire précité selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on forme un premier mélange avec un sel du lanthanide et un premier complexant et un second mélange avec un élément supplémentaire précité et le même complexant ou
- 10 un complexant différent;
- on ajoute une base à chacun des mélanges ainsi formés;
- on réunit les deux mélanges;
- on chauffe les deux mélanges réunis, ce par quoi on obtient la dispersion.

- 15 11- Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'on chauffe à une température d'au moins 60°C, de préférence d'au moins 100°C.

12- Procédé selon l'une des revendications 9, 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on soumet la dispersion obtenue à l'issue de l'étape de chauffage à un traitement d'ultrafiltration.

20

13- Utilisation d'une dispersion du type selon l'une des revendications 1 à 8 ou du type obtenu par le procédé selon l'une des revendications 9 à 12, sur un substrat comme agent anticorrosion, dans la préparation de films de polymères, dans une composition cosmétique, en catalyse notamment pour post combustion automobile, en lubrification

25 ou dans les céramiques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03228

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 379 814 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 August 1990 (1990-08-01) the whole document | 1-12 |
| A | EP 0 304 369 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 February 1989 (1989-02-22) the whole document | 1-4, 6, 8 |
| A | EP 0 253 552 A (CORNING GLASS WORKS) 20 January 1988 (1988-01-20) page 3, line 31 -page 4, line 16; claims 8,9 | 1, 4-6, 9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03228

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0308311 A | 22-03-1989 | FR 2620437 A | 17-03-1989 |
| | | AT 78798 T | 15-08-1992 |
| | | AU 2218088 A | 16-03-1989 |
| | | BR 8804714 A | 18-04-1989 |
| | | CA 1303940 A | 23-06-1992 |
| | | DE 3873233 A | 03-09-1992 |
| | | DE 3873233 T | 10-12-1992 |
| | | ES 2042786 T | 16-12-1993 |
| | | GR 3005887 T | 07-06-1993 |
| | | JP 1294521 A | 28-11-1989 |
| | | JP 2042272 C | 09-04-1996 |
| | | JP 7061864 B | 05-07-1995 |
| | | US 5716547 A | 10-02-1998 |
| US 5545386 A | 13-08-1996 | JP 8119631 A | 14-05-1996 |
| EP 0684072 A | 29-11-1995 | FR 2720295 A | 01-12-1995 |
| | | AU 2025895 A | 07-12-1995 |
| | | BR 9502568 A | 26-12-1995 |
| | | CA 2150295 A | 28-11-1995 |
| | | CN 1118716 A | 20-03-1996 |
| | | FI 952568 A | 28-11-1995 |
| | | JP 3118162 B | 18-12-2000 |
| | | JP 8002918 A | 09-01-1996 |
| | | US 6090743 A | 18-07-2000 |
| | | ZA 9504060 A | 19-01-1996 |
| EP 0206870 A | 30-12-1986 | FR 2583053 A | 12-12-1986 |
| | | AT 40563 T | 15-02-1989 |
| | | DE 3662004 D | 09-03-1989 |
| | | ES 555797 D | 01-09-1987 |
| | | ES 8707999 A | 16-11-1987 |
| EP 0379814 A | 01-08-1990 | FR 2640611 A | 22-06-1990 |
| | | AU 4675989 A | 21-06-1990 |
| | | BR 8906507 A | 28-08-1990 |
| | | CA 2005627 A | 16-06-1990 |
| | | JP 2258624 A | 19-10-1990 |
| | | NO 895038 A | 18-06-1990 |
| | | ZA 8909523 A | 26-09-1990 |
| EP 0304369 A | 22-02-1989 | US 4886624 A | 12-12-1989 |
| | | AT 121094 T | 15-04-1995 |
| | | AU 660657 B | 06-07-1995 |
| | | AU 1293792 A | 28-05-1992 |
| | | AU 2141388 A | 23-02-1989 |
| | | BR 8804203 A | 14-03-1989 |
| | | CA 1316176 A | 13-04-1993 |
| | | DE 3853562 D | 18-05-1995 |
| | | DE 3853562 T | 07-12-1995 |
| | | ES 2070858 T | 16-06-1995 |
| | | JP 1068384 A | 14-03-1989 |
| | | JP 2785018 B | 13-08-1998 |
| | | US 4778671 A | 18-10-1988 |
| | | AU 607146 B | 28-02-1991 |
| | | AU 7530187 A | 21-01-1988 |
| | | CA 1275783 A | 06-11-1990 |
| EP 0253552 A | 20-01-1988 | US 4778671 A | 18-10-1988 |
| | | AU 607146 B | 28-02-1991 |
| | | AU 7530187 A | 21-01-1988 |
| | | CA 1275783 A | 06-11-1990 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03228

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0253552 A | | JP 63025205 A | 02-02-1988 |
| | | NO 872913 A | 15-01-1988 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03228

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0308311 A | 22-03-1989 | FR 2620437 A | 17-03-1989 |
| | | AT 78798 T | 15-08-1992 |
| | | AU 2218088 A | 16-03-1989 |
| | | BR 8804714 A | 18-04-1989 |
| | | CA 1303940 A | 23-06-1992 |
| | | DE 3873233 A | 03-09-1992 |
| | | DE 3873233 T | 10-12-1992 |
| | | ES 2042786 T | 16-12-1993 |
| | | GR 3005887 T | 07-06-1993 |
| | | JP 1294521 A | 28-11-1989 |
| | | JP 2042272 C | 09-04-1996 |
| | | JP 7061864 B | 05-07-1995 |
| | | US 5716547 A | 10-02-1998 |
| US 5545386 A | 13-08-1996 | JP 8119631 A | 14-05-1996 |
| EP 0684072 A | 29-11-1995 | FR 2720295 A | 01-12-1995 |
| | | AU 2025895 A | 07-12-1995 |
| | | BR 9502568 A | 26-12-1995 |
| | | CA 2150295 A | 28-11-1995 |
| | | CN 1118716 A | 20-03-1996 |
| | | FI 952568 A | 28-11-1995 |
| | | JP 3118162 B | 18-12-2000 |
| | | JP 8002918 A | 09-01-1996 |
| | | US 6090743 A | 18-07-2000 |
| | | ZA 9504060 A | 19-01-1996 |
| EP 0206870 A | 30-12-1986 | FR 2583053 A | 12-12-1986 |
| | | AT 40563 T | 15-02-1989 |
| | | DE 3662004 D | 09-03-1989 |
| | | ES 555797 D | 01-09-1987 |
| | | ES 8707999 A | 16-11-1987 |
| EP 0379814 A | 01-08-1990 | FR 2640611 A | 22-06-1990 |
| | | AU 4675989 A | 21-06-1990 |
| | | BR 8906507 A | 28-08-1990 |
| | | CA 2005627 A | 16-06-1990 |
| | | JP 2258624 A | 19-10-1990 |
| | | NO 895038 A | 18-06-1990 |
| | | ZA 8909523 A | 26-09-1990 |
| EP 0304369 A | 22-02-1989 | US 4886624 A | 12-12-1989 |
| | | AT 121094 T | 15-04-1995 |
| | | AU 660657 B | 06-07-1995 |
| | | AU 1293792 A | 28-05-1992 |
| | | AU 2141388 A | 23-02-1989 |
| | | BR 8804203 A | 14-03-1989 |
| | | CA 1316176 A | 13-04-1993 |
| | | DE 3853562 D | 18-05-1995 |
| | | DE 3853562 T | 07-12-1995 |
| | | ES 2070858 T | 16-06-1995 |
| | | JP 1068384 A | 14-03-1989 |
| | | JP 2785018 B | 13-08-1998 |
| | | | |
| EP 0253552 A | 20-01-1988 | US 4778671 A | 18-10-1988 |
| | | AU 607146 B | 28-02-1991 |
| | | AU 7530187 A | 21-01-1988 |
| | | CA 1275783 A | 06-11-1990 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/03228

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01F17/00 C01B13/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01F C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | EP 0 308 311 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 mars 1989 (1989-03-22) revendications 20-30 | 1-3, 5, 6, 8 |
| Y | — | 7, 13 |
| X | US 5 545 386 A (KANEYOSHI MASAMI ET AL) 13 août 1996 (1996-08-13) colonne 3, ligne 28 - ligne 34; revendications | 1-6, 8-12 |
| Y | — | 7 |
| Y | EP 0 684 072 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 novembre 1995 (1995-11-29) le document en entier | 7 |
| Y | EP 0 206 870 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 30 décembre 1986 (1986-12-30) le document en entier | 13 |
| | -/- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 avril 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/05/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar. internationale No

PCT/FR 00/03228

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | EP 0 379 814 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 août 1990 (1990-08-01) le document en entier | 1-12 |
| A | EP 0 304 369 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 février 1989 (1989-02-22) le document en entier | 1-4, 6, 8 |
| A | EP 0 253 552 A (CORNING GLASS WORKS) 20 janvier 1988 (1988-01-20) page 3, ligne 31 -page 4, ligne 16; revendications 8,9 | 1, 4-6, 9 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar. internationale No

PCT/FR 00/03228

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0308311 A | 22-03-1989 | FR 2620437 A | 17-03-1989 |
| | | AT 78798 T | 15-08-1992 |
| | | AU 2218088 A | 16-03-1989 |
| | | BR 8804714 A | 18-04-1989 |
| | | CA 1303940 A | 23-06-1992 |
| | | DE 3873233 A | 03-09-1992 |
| | | DE 3873233 T | 10-12-1992 |
| | | ES 2042786 T | 16-12-1993 |
| | | GR 3005887 T | 07-06-1993 |
| | | JP 1294521 A | 28-11-1989 |
| | | JP 2042272 C | 09-04-1996 |
| | | JP 7061864 B | 05-07-1995 |
| | | US 5716547 A | 10-02-1998 |
| US 5545386 A | 13-08-1996 | JP 8119631 A | 14-05-1996 |
| EP 0684072 A | 29-11-1995 | FR 2720295 A | 01-12-1995 |
| | | AU 2025895 A | 07-12-1995 |
| | | BR 9502568 A | 26-12-1995 |
| | | CA 2150295 A | 28-11-1995 |
| | | CN 1118716 A | 20-03-1996 |
| | | FI 952568 A | 28-11-1995 |
| | | JP 3118162 B | 18-12-2000 |
| | | JP 8002918 A | 09-01-1996 |
| | | US 6090743 A | 18-07-2000 |
| | | ZA 9504060 A | 19-01-1996 |
| EP 0206870 A | 30-12-1986 | FR 2583053 A | 12-12-1986 |
| | | AT 40563 T | 15-02-1989 |
| | | DE 3662004 D | 09-03-1989 |
| | | ES 555797 D | 01-09-1987 |
| | | ES 8707999 A | 16-11-1987 |
| EP 0379814 A | 01-08-1990 | FR 2640611 A | 22-06-1990 |
| | | AU 4675989 A | 21-06-1990 |
| | | BR 8906507 A | 28-08-1990 |
| | | CA 2005627 A | 16-06-1990 |
| | | JP 2258624 A | 19-10-1990 |
| | | NO 895038 A | 18-06-1990 |
| | | ZA 8909523 A | 26-09-1990 |
| EP 0304369 A | 22-02-1989 | US 4886624 A | 12-12-1989 |
| | | AT 121094 T | 15-04-1995 |
| | | AU 660657 B | 06-07-1995 |
| | | AU 1293792 A | 28-05-1992 |
| | | AU 2141388 A | 23-02-1989 |
| | | BR 8804203 A | 14-03-1989 |
| | | CA 1316176 A | 13-04-1993 |
| | | DE 3853562 D | 18-05-1995 |
| | | DE 3853562 T | 07-12-1995 |
| | | ES 2070858 T | 16-06-1995 |
| | | JP 1068384 A | 14-03-1989 |
| | | JP 2785018 B | 13-08-1998 |
| | | | |
| EP 0253552 A | 20-01-1988 | US 4778671 A | 18-10-1988 |
| | | AU 607146 B | 28-02-1991 |
| | | AU 7530187 A | 21-01-1988 |
| | | CA 1275783 A | 06-11-1990 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman internationale No

PCT/FR 00/03228

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
|---|------------------------|---|------------------------|

EP 0253552 A

JP 63025205 A
NO 872913 A

02-02-1988
15-01-1988